

10/522038/2

PCT/JP2004/007139

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

19 JAN 2005

19.5.2004

REC'D 10 JUN 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 5月20日

出願番号
Application Number: 特願2003-141805
[ST. 10/C]: [JP2003-141805]

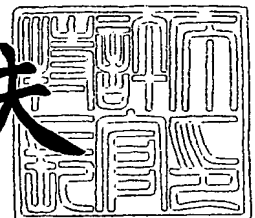
出願人
Applicant(s): 東京応化工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

出証番号 出証特2004-3011278

【書類名】 特許願

【整理番号】 J10922A1

【提出日】 平成15年 5月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/022

【発明の名称】 化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物

【請求項の数】 12

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

 【氏名】 丸山 健治

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

 【氏名】 栗原 政樹

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

 【氏名】 宮城 賢

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

 【氏名】 新倉 聡

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

 【氏名】 山口 敏弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 土井 宏介

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100106909

【弁理士】

【氏名又は名称】 棚井 澄雄

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100106057

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳井 則子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117103

【プルーフの要否】 要

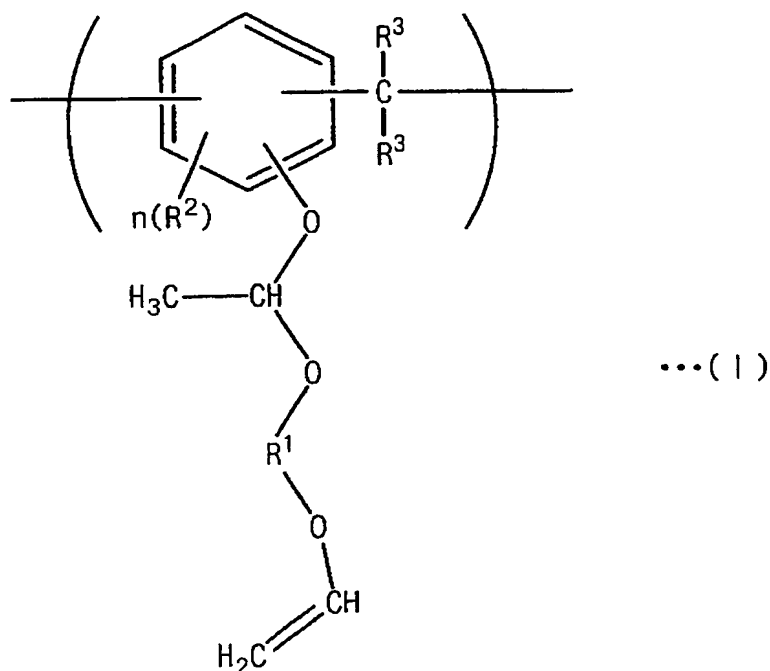
【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物

【特許請求の範囲】

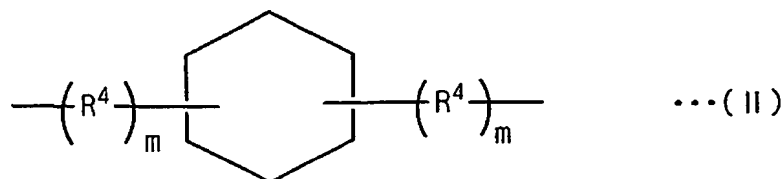
【請求項 1】 (A) 下記一般式 (I)

【化 1】



[式中、R¹ は、置換基を有していても良い炭素原子数 1～10 のアルキレン基、または下記一般式 (II)]

【化 2】



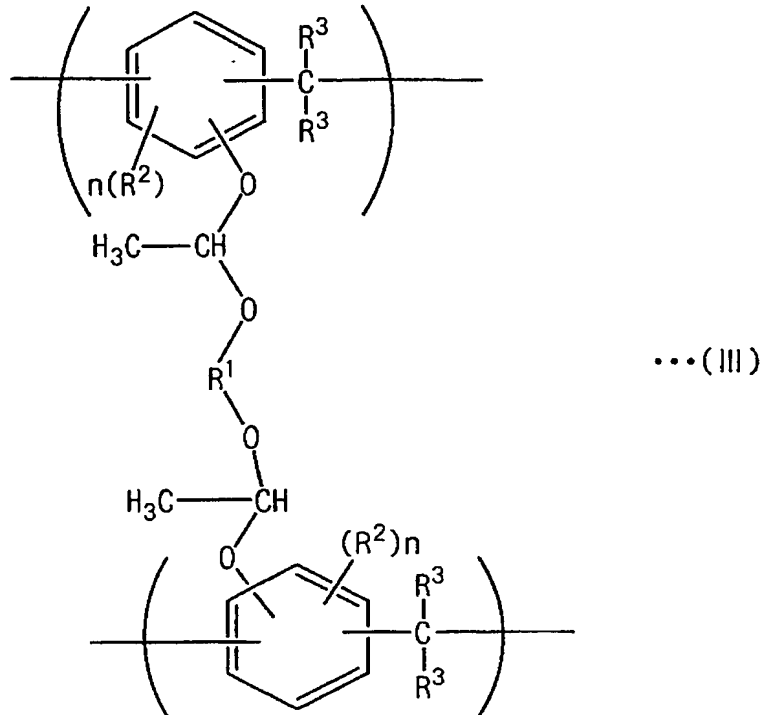
(式中、R⁴ は、置換基を有していても良い炭素原子数 1～10 のアルキレン基を示し、m は 0 又は 1 を表す。)

で表される基のいずれかを示し、R² 及び R³ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数 1～3 のアルキル基を示し、n は、1～3 の整数を示す。]

で表される構成単位 (a 1) と、

下記一般式 (I I I)

【化 3】



(式中、 $R^1 \sim R^3$ 及び n は、前記と同じである。)

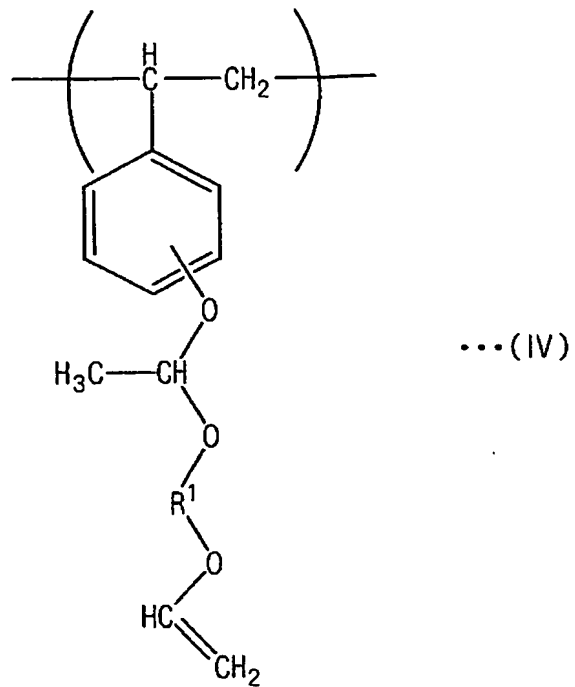
で表される分子間架橋部分 (a 2)

の一方あるいは両方を有し、酸の存在下でアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する性質を有するアルカリ難溶性あるいは不溶性のノボラック樹脂、及び

(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物、
を有機溶剤に溶解してなり、酸成分の含有量が 10 ppm 以下である化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

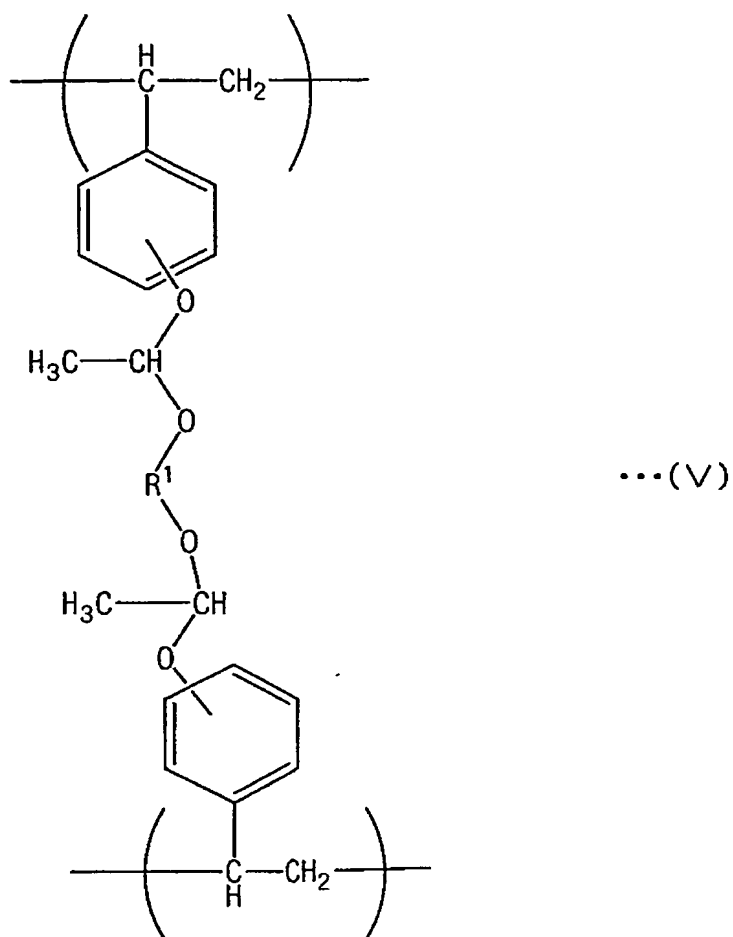
【請求項 2】 (A') 下記一般式 (I V)

【化 4】



(式中、R¹は、前記と同じである。)
で表される構成単位 (a' 1) と、
下記一般式 (V)

【化5】



(式中、R¹ は、前記と同じである。)

で表される分子間架橋部分 (a' 2)

の一方あるいは両方を有し、酸の存在下でアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する性質を有するアルカリ難溶性あるいは不溶性のポリヒドロキシスチレン系樹脂、及び

(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物、

を有機溶剤に溶解してなり、酸成分の含有量が10 ppm以下である化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項3】 (B) 成分が、i 線 (365 nm) の照射により酸を発生する化合物である請求項1または2に記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物

。

【請求項 4】 さらに、(C) 成分として、塩基性化合物を配合してなる請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項 5】 前記 (C) 成分を、当該レジスト組成物中に含まれる樹脂成分 100 質量部に対し、0.01～5 質量部配合してなる請求項 4 記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

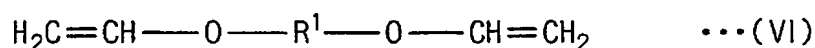
【請求項 6】 γ -ブチロラクトンを含むことを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項 7】 レジスト膜厚を 2～7 μm 程度の厚膜に形成する厚膜フォトリソグラフィプロセスに用いられるものであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項 8】 前記厚膜フォトリソグラフィプロセスは、インプランテーション用のレジストパターンを形成するためのものであることを特徴とする請求項 7 記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項 9】 酸触媒の実質的な不存在下でノボラック樹脂と下記一般式 (VI) で表される架橋剤とを反応させることを特徴とする請求項 1 記載の (A) 成分の合成方法。

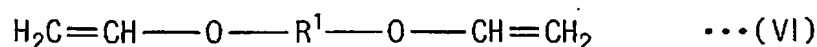
【化 6】



(式中、 R^1 は前記と同様である。)

【請求項 10】 酸触媒の存在下でヒドロキシスチレン系樹脂と下記一般式 (VI) で表される架橋剤とを反応させることを特徴とする請求項 2 記載の (A) 成分の合成方法。

【化 7】



(式中、 R^1 は前記と同様である。)

【請求項 11】 請求項 1～8 のいずれか一項に記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物からなるレジスト膜を、2～7 μm の厚膜で基板の上に設け、選択

的露光を行った後、現像し、露光後加熱処理（PEB）し、現像することを特徴とする厚膜フォトリソグラフィプロセスのレジストパターンの形成方法。

【請求項 12】 前記厚膜フォトリソグラフィプロセスにおいて、インプラメンテーション用のレジストパターンを形成することを特徴とする請求項 11 に記載のレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

これまで、半導体素子、液晶表示素子、印刷版、バンプ形成、磁気ヘッド等を製造する分野においては、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基含有化合物（PAC）を主成分とする g～i 線ホトレジスト組成物、酸解離性基含有化合物（樹脂）と酸発生剤（PAG）を主成分とする i 線用、KrF 用、ArF 用又は電子線用化学増幅型ホトレジスト組成物などが一般に用いられてきた。

【0003】

化学増幅型ホトレジスト組成物としては、下記特許文献 1～3 に記載のもの等が挙げられる。

特許文献 1 には、酸成分及び水酸基を有する線状高分子、PAG、特定のエノールエーテル基を少なくとも 2 つ有する化合物を含有し、当該線状高分子と特定の化合物とを熱により架橋させたことを特徴とする組成物が記載されている。

特許文献 2 には、酸基を有する線上高分子、PAG、特定のエノールエーテル基を少なくとも 2 つ有する化合物を含有し、当該線上高分子と特定の化合物とを熱により架橋させたことを特徴とする組成物が記載されている。

特許文献 3 には、酸触媒の存在下で水酸基含有ポリマーとポリビニルエーテルとを反応させて得られた部分架橋ポリマーと PAG を含有してなる組成物が記載されている。

【0004】

【特許文献 1】

特開平 6-148889 号公報

【特許文献 2】

特開平 6-230574 号公報

【特許文献 3】

特表 2002-529552 号公報

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

しかし、前記特許文献 1、2 に記載の組成物は、レジスト調整後のボトル経時が劣るという問題があった。

また、特許文献 3 に記載の組成物は、ポリマーの製造に使用した酸触媒がレジスト中に残存し、同様にレジスト調整後のボトル経時の点で問題があった。

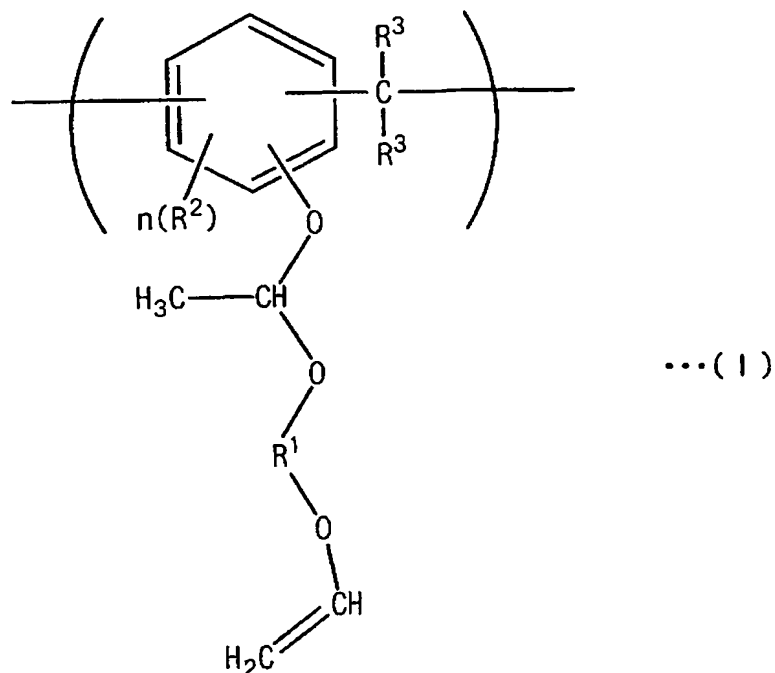
なお、ボトル経時が劣るとは、レジスト調整後の保存安定性が劣ることであって、主に感度の低下等の特性劣化が生じることである。以下、ボトル内感度経時、ボトル保存安定性、保存安定性等という言葉を使用して表現する場合がある。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは鋭意研究した結果、以下の様な解決手段を見出した。

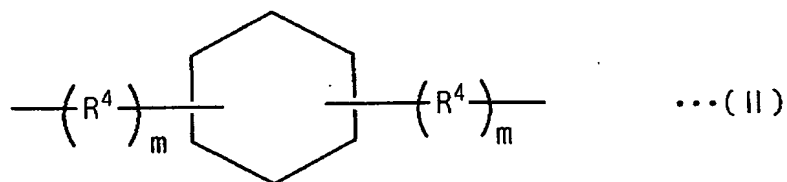
第 1 の発明は、(A) 下記一般式 (I)

【化 8】



[式中、 R^1 は、置換基を有していても良い炭素原子数 1～10 のアルキレン基、または下記一般式 (II)]

【化 9】



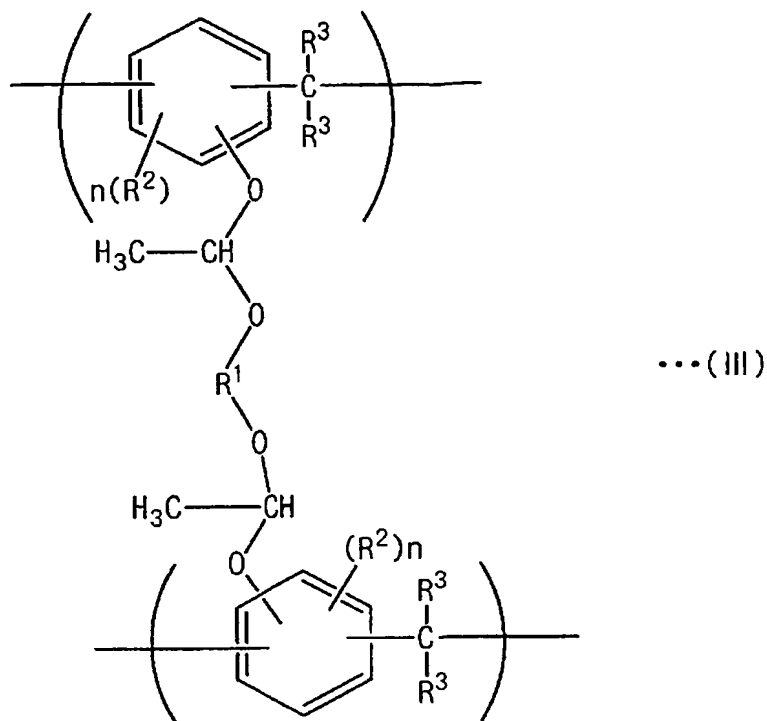
(式中、 R^4 は、置換基を有していても良い炭素原子数 1～10 のアルキレン基を示し、 m は 0 又は 1 を表す。)

で表される基のいずれかを示し、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数 1～3 のアルキル基を示し、 n は、1～3 の整数を示す。]

で表される構成単位 (a 1) と、

下記一般式 (III)

【化10】



(式中、 $R^1 \sim R^3$ 及び n は、前記と同じである。)

で表される分子間架橋部分 (a 2)

の一方あるいは両方を有し、酸の存在下でアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する性質を有するアルカリ難溶性あるいは不溶性のノボラック樹脂、及び

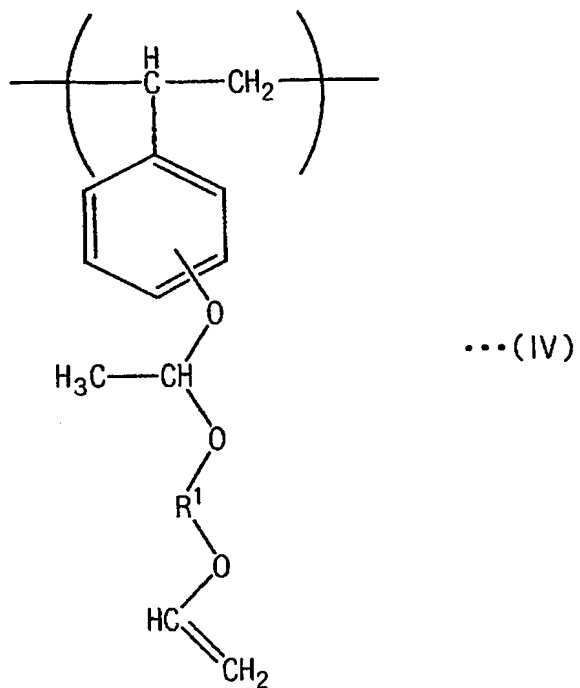
(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物 (以下、酸発生剤、光酸発生剤という場合がある)、

を有機溶剤に溶解してなり、酸成分の含有量が 10 ppm 以下である化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物 (以下、レジスト組成物ということがある。) である

。

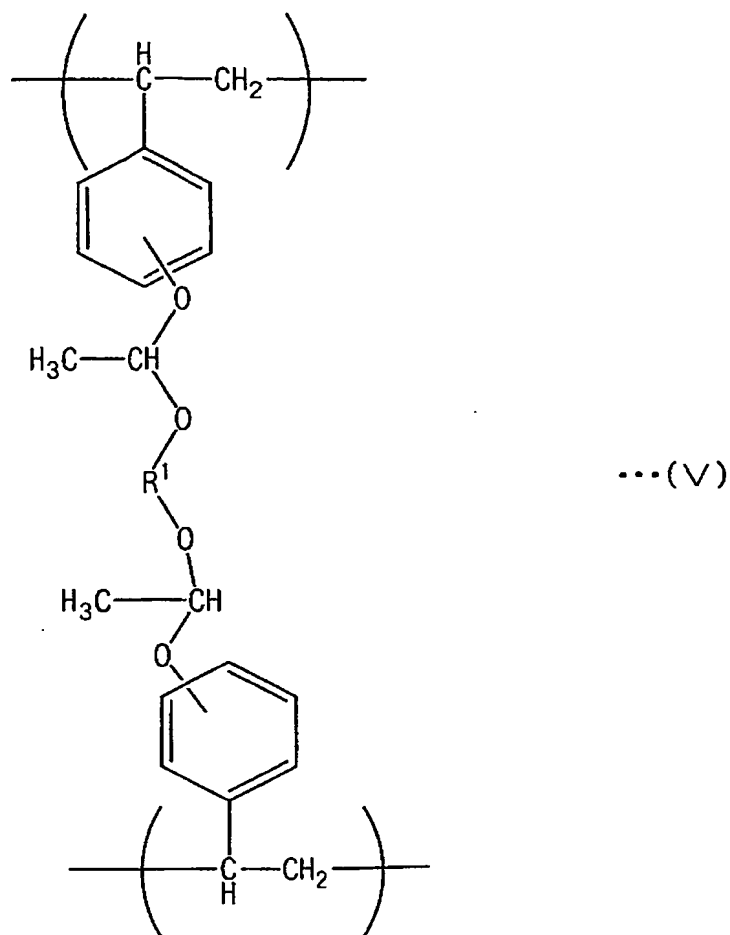
第2の発明は、(A') 下記一般式 (IV)

【化 11】



(式中、R¹は、前記と同じである。)
で表される構成単位 (a' 1) と、
下記一般式 (V)

【化 12】



(式中、R¹ は、前記と同じである。)

で表される分子間架橋部分 (a' 2)

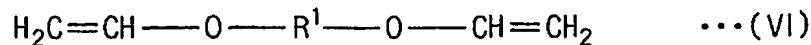
の一方あるいは両方を有し、酸の存在下でアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する性質を有するアルカリ難溶性あるいは不溶性のポリヒドロキシスチレン系樹脂、及び

(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物、

を有機溶剤に溶解してなり、酸成分の含有量が 10 ppm 以下である化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物である。

第 3 の発明は、酸触媒の実質的な不存在下でノボラック樹脂と下記一般式 (V I) で表される架橋剤とを反応させることを特徴とする前記 (A) 成分の合成方法である。

【化 13】



(式中、 R^1 は、前記と同じである。)

第4の発明は、酸触媒の存在下でヒドロキシスチレン系樹脂と前記一般式 (V I) で表される架橋剤とを反応させることを特徴とする前記 (A') 成分の合成方法である。

第5の発明は、本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物からなるレジスト膜を、 $2 \sim 7 \mu\text{m}$ の厚膜で基板の上に設け、選択的露光を行った後、現像し、PEB処理し、現像することを特徴とする厚膜フォトリソグラフィプロセスのレジストパターンの形成方法である。

なお、構成単位とは、ポリマー中の、当該ポリマーの材料である各モノマーから誘導される単位のことを意味するものとする。

【0007】

【発明の実施の形態】

(A) 成分

(A) 成分は、前記一般式 (I) で表される構成単位 (a 1) と、前記一般式 (I I) で表される分子間架橋部分 (a 2) の一方あるいは両方を有し、かつ酸の存在下でアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する性質を有するアルカリ難溶性あるいは不溶性のノボラック樹脂である。

【0008】

(A) 成分は、好ましくは酸触媒の実質的な不存在下で、ノボラック樹脂と上記一般式 (V I) で表される架橋剤とを反応させることにより得られるものである。なお、反応条件等によって (A) 成分中の構成単位 (a 1) の割合と、分子間架橋部分 (a 2) の割合は変化し、特定することはできないが、通常は両方含まれる。

前記架橋剤がノボラック樹脂の水酸基と予め結合していることにより、レジスト塗布液 (組成物) の経時変化が抑えられ、感度経時の少ないレジスト材料となる。そして、当該レジスト材料を基板上に塗布し、加熱すると、(A) 成分の側

鎖のフェノール性水酸基は、前記構成単位 (a1) の末端ビニル基と反応し、架橋構造が形成される。そして、これにより、レジスト被膜は、レジストパターン形成時に用いられるアルカリ現像液等のアルカリ性水溶液に対して難溶性となる。そして、この架橋構造を有する (A) 成分に、露光によって (B) 成分から発生した酸が作用すると、当該架橋構造が解裂し、(A) 成分のアルカリ性水溶液に対する溶解性が增大する。

【0009】

・ノボラック樹脂

使用するノボラック樹脂としては、一般にレジスト組成物に用いられているものであれば特に制限はなく、フェノール、クレゾール、キシレノール、トリメチルフェノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンなどの少なくとも1種の芳香族ヒドロキシ化合物と、アルデヒド類及び／又はケトン類とを酸性触媒の存在下に縮合させたもの等が挙げられる。

アルデヒド類、ケトン類としては特に制限はなく、アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、プロピオンアルデヒド、サリチルアルデヒド、クロトンアルデヒドなどが好ましいものとして挙げられ、ケトン類としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等が好ましいものとして挙げられる。

酸触媒としては、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸などが挙げられるが、シュウ酸を用いることが、安価で容易に入手でき好ましい。

【0010】

中でも、芳香族ヒドロキシ化合物として、フェノール、キシレノール (いずれの異性体でもよい)、クレゾール (o-, m-, p-のいずれでもよい) のいずれかひとつ以上を用いたものが好ましく、m-クレゾールのみを用いたもの、及びm-クレゾール/p-クレゾール=30/70~50/50 (モル比) の混合物を用いたものは、感度、解像性、パターン形状等のトータルのレジスト特性に優れて好ましい。

【0011】

また、アルデヒド類として、ホルマリンと、嵩高いアルデヒドを用いて合成し

たものが耐熱性向上、高感度化の点から好ましい。嵩高いアルデヒドとしては、サリチルアルデヒド、プロピオンアルデヒド、クロトンアルデヒド等が挙げられる。このときホルマリンと嵩高いアルデヒドとの比率は耐熱性向上効果が優れる点から、 $1/0.1 \sim 0.6$ (モル比)、特には $1/0.2 \sim 0.5$ (モル比) であると好ましい。

したがって、これら芳香族ヒドロキシ化合物とアルデヒド類の好ましいものを組み合わせたものが特に好ましい。

【0012】

ノボラック樹脂のゲルパーミネーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算質量平均分子量 (M_w 、以下単に質量平均分子量ということがある。) は $1000 \sim 10000$ 、特には $2000 \sim 8000$ であることが、耐熱性、パターン垂直性、レジスト形状のパターン依存性、解像力、高感度化の点で好適である。

【0013】

- ・ 架橋剤との反応
- ・ ・ノボラック樹脂の前処理

ノボラック樹脂と架橋剤とを反応させる際に、酸成分が反応系中に存在するとレジスト調整後のボトル内感度経時の点で好ましくない。そのため、架橋剤と反応させる前に、ノボラック樹脂に含まれる酸成分を除く操作を厳しく行うことが好ましい。なお、酸成分は、例えばノボラック樹脂の合成時に用いる酸触媒、反応溶媒中に存在する遊離酸等の酸成分であり、ガスクロマトグラフィー等により分析することができる。

酸成分の除去方法としては、公知の方法を挙げることができ、例えばイオン交換樹脂の使用、純水洗い、アルカリによる中和などの方法を適用することができる。

特にイオン交換樹脂を使用する方法は、有機酸を確実に低減できる点で好ましい。当該方法は、例えばノボラック樹脂 100 g をメタノール $300 \sim 600\text{ g}$ 、純水 $30 \sim 60\text{ g}$ からなる混合溶媒に溶解し、当該ノボラック樹脂溶液をイオン交換樹脂を用いて精製することにより行うことができる。

イオン交換樹脂としては、超純水用途に使用するための高度な精製処理を行ったモノヘッド樹脂などが挙げられ、例えばオルガノ社製のアンバーライトEG-4、EG-290などが好ましく用いることができる。

精製操作としては、(1) カラム法、(2) バッチ法を挙げることができ、(1) カラム法は、上記ノボラック樹脂溶液を、純水にて十分に水和させたイオン交換樹脂を充填したカラムに1～数回通すことにより行うことができる。一方、(2) バッチ法は、上記ノボラック樹脂溶液が入ったビーカー中に、純水にて十分に水和させたイオン交換樹脂を、例えばノボラック樹脂固形分に対し、10質量%程度になるように計量し、これを上記ビーカー中に投入し、約1時間程度攪拌した後、ろ紙にてろ過することにより行うことができる。なお、水和の条件等は、各イオン交換樹脂の使用 방법에従い適宜行うことが望ましい。

そして、架橋剤との反応前のノボラック樹脂中の酸成分の濃度は0.1ppm以下、特に0.01ppm以下にしておくことが好ましい。

【0014】

・ 架橋剤

前記一般式(VI)で表される架橋剤において、 R^1 は、置換基を有していてもよい、炭素原子数1～10の分岐鎖状、直鎖状、環状のアルキレン基、または前記一般式(II)で表されるものである。なお、当該アルキレン基は主鎖に酸素結合(エーテル結合)を含んでいても良い。

一般式(II)中、 R^4 も、置換基を有していてもよい、炭素原子数1～10の分岐鎖状、直鎖状、環状のアルキレン基であり、当該アルキレン基は、主鎖に酸素結合(エーテル結合)を含んでいても良い。 R^1 としては、 $-C_4H_8-$ 、 $-C_2H_4OC_2H_4-$ 、 $-C_2H_4OC_2H_4OC_2H_4-$ 、及び一般式(II)で表されるもの等が好ましく、中でも一般式(II)で表されるものが好ましく、特に R^4 の炭素数が1で、 m が1のものが好ましい。

【0015】

架橋剤はノボラック樹脂固形分に対して3～15質量%、好ましくは4～8質量%の割合で用いられる。3質量%未満では、レジストパターン未露光部の膜減りが大きくなり、レジストパターンのコントラストが低下する傾向があり、15

質量%を超えると現像液（アルカリ水溶液）に対する溶解性が著しく劣る傾向があり、感度が劣る、パターンが解像しない等の問題を発生する恐れがある。

【0016】

なお、ノボラック樹脂と架橋剤との反応においては、酸触媒を用いなくても反応は進行するので、酸触媒を用いることは必須ではなく、レジスト組成物のボトル経時安定性の点からは、用いない方が好ましい。

【0017】

架橋剤と反応させた後の（A）成分の質量平均分子量は10000～70000、特に20000～50000であることが耐熱性、パターン垂直性、レジスト形状のパターン依存性、解像力、高感度化の点で好適である。

【0018】

上述の様に、反応前のノボラック樹脂から酸成分を取り除いたり、反応時に酸触媒を用いない様にするにより、架橋剤と反応した後の（A）成分中の酸濃度を好ましくは10ppm以下、さらには1ppm以下、好ましくは0.1ppm以下とすることができる。

【0019】

ノボラック樹脂と架橋剤との反応は、具体的には、例えばノボラック樹脂から酸成分を除く操作を行った後、当該ノボラック樹脂を反応溶剤に溶解し、濃縮作業を行うことにより、ノボラック樹脂中に残留するメタノール、水等を除去すると共に固形分濃度を調整する。固形分濃度は、例えば固形分30質量%程度に調整することが好ましい。そして、これを昇温し、内温が、好ましくは100～110℃程度になるようにし、この温度条件下で攪拌し、これに上記の反応溶剤を用いて固形分濃度が10～50質量%程度に調整された架橋剤溶液を少量ずつ滴下する。

滴下終了後、上記温度を維持した状態で24時間程度攪拌を続けた後、内温を室温（25℃程度）に下げ、その温度条件下で12時間程度更に攪拌を行って（A）成分を得る。その後、溶剤をレジスト組成物の調製に用いる有機溶剤に置換して（A）成分と当該有機溶剤の混合物とすると好ましい。

ノボラック樹脂と架橋剤との上記の反応は、酸による影響がそれほどシビアで

はないため、反応系中の酸濃度を厳密にコントロールする必要はない。

上記反応溶剤としては、メチルイソブチルケトン、 γ -ブチロラクトン等の溶剤を適宜用いることができる。

【0020】

(A') 成分

(A') 成分 は、前記構成単位 (a' 1) と、前記分子間架橋部分 (a' 2) の一方あるいは両方を有し、酸の存在下でアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する性質を有するアルカリ難溶性あるいは不溶性のポリヒドロキシスチレン系樹脂である。

(A') 成分は、前記 (A) 成分において、ノボラック樹脂に代えて、ヒドロキシスチレン系樹脂を用い、これを前記架橋剤と反応させることにより、合成することができる。

アルカリ水溶液に対する溶解性が変化するメカニズムは (A) 成分と同様である。

【0021】

ヒドロキシスチレン系樹脂は、一般にレジスト組成物に用いられるものであって、ヒドロキシスチレン構成単位を含んでいれば特に限定するものではない。例えば、ヒドロキシスチレンの単独重合体や、ヒドロキシスチレンと他のヒドロキシスチレン系単量体あるいはスチレン系単量体との共重合体、ヒドロキシスチレンとアクリル酸またはメタクリル酸あるいはその誘導体との共重合体などが挙げられる。

【0022】

ヒドロキシスチレン系樹脂中、ヒドロキシスチレン系構成単位は少なくとも 50 モル%以上、好ましくは 70 モル%以上含まれていることが、架橋剤の反応性の点から好ましい。

中でも、ヒドロキシスチレン系構成単位とその他に少なくともスチレン系構成単位を含むコポリマーは、レジスト組成物の高耐熱性、高感度を得られる上、ライン状のレジストパターンの形状改善効果があるため好ましい。この中ではヒドロキシスチレン系構成単位と、スチレン系構成単位とからなるコポリマーが好ま

しい。

スチレン系構成単位の含有量は、架橋剤との反応性の確保の点、耐熱性向上、感度向上の点から、1～30モル%が好ましく、5～15モル%がより好ましい。

【0023】

ヒドロキシスチレン系樹脂の質量平均分子量は1000～8000、特に2000～5000であることが、耐熱性、パターン垂直性、レジスト形状のパターン依存性、解像力、高感度化、架橋剤との反応の安定性の点で好ましい。

【0024】

- ・ 架橋剤との反応
- ・ ヒドロキシスチレン系樹脂の前処理

ヒドロキシスチレン系樹脂と架橋剤は、通常酸触媒下で反応させる。酸触媒としては、上記ノボラック樹脂の合成の説明で例示したもの等を用いることができる。

そして、ヒドロキシスチレン系樹脂と架橋剤とを反応させる際に、酸触媒を含む酸成分全体の含有量は樹脂固形分に対して10～1000ppm、好ましくは50～500ppmにすることが好ましい。なお、ヒドロキシスチレン系樹脂自体は、酸不純物をほとんど含んでいないため、反応時に反応系中に存在する酸濃度は、触媒として配合する酸触媒濃度にほぼ等しいので、反応時の酸濃度のコントロールは、酸触媒の配合量でコントロールすることができる。

1000ppmを超えると、レジスト調整後のボトル内感度経時の点で好ましくない。また、10ppm未満では、架橋時の触媒作用が働かず、反応が進行しないおそれがある。

【0025】

反応後は、反応生成物中に含まれる酸成分を除く操作を、必要に応じて行うことが好ましい。酸成分を除く方法は、ノボラック樹脂の場合と同様の方法を適用することができる。

【0026】

その結果、反応後のスチレン系樹脂中の酸濃度を、(A')成分中、10pp

m以下、好ましくは1 ppm以下とすることができる。

また、架橋反応が十分進行した後は、架橋反応をコントロールあるいは停止させることを目的にピリジン等の塩基性化合物を用いることもできる。

これは、反応後の樹脂の経時安定化の点から、樹脂固形分に対して1～5質量%程度用いると好ましい。

このようにして架橋剤と反応させた後の(A')成分の質量平均分子量は50000～150000、特には60000～100000であることが耐熱性、パターン垂直性、レジスト形状のパターン依存性、解像力、高感度化、未露光部分の膜減り抑制、塗膜性向上等の点で好適である。

【0027】

・ 架橋剤

架橋剤は(A)成分での説明と同様のものを用いることができる。

架橋剤はヒドロキシスチレン系樹脂固形分に対して3～15質量%、好ましくは5～10質量%の割合で用いられる。3質量%未満では、レジストパターン未露光部の膜減りが大きくなり、レジストパターンのコントラストが低下する傾向があり、15質量%を超えると現像液(アルカリ水溶液)に対する溶解性が著しく劣る傾向があり、感度が劣る、パターンが解像しない等の問題を発生する恐れがある。

【0028】

ヒドロキシスチレン系樹脂と架橋剤との反応は、具体的には、例えばヒドロキシスチレン系樹脂を合成後、必要に応じてその酸成分を除去する操作を行った後、反応溶剤に溶解し、濃縮作業を行うことにより、ヒドロキシスチレン系樹脂中に残留するメタノール、水等を除去すると共に固形分濃度を調整する。固形分濃度は、例えば固形分30質量%程度に調整することが好ましい。

ついで、当該濃縮された溶液に対し酸触媒を添加し、内温が好ましくは100～110℃程度になるようにし、この温度条件下で攪拌し、これに上記反応溶剤を用いて固形分濃度が10～50質量%程度に調整された架橋剤溶液を少量ずつ滴下する。滴下終了後、上記温度を維持した状態で20時間程度攪拌を続けた後、ピリジンを滴下し、室温(25℃程度)に内温を戻し、その温度条件下で1時

間程度攪拌した後、2-ヘプタノン等のレジスト組成物の調製に用いる有機溶剤を投入し、溶解させる。

次いでこの溶液を、例えばメタノール／水の溶液で数回洗浄し、酸成分を除去する。2-ヘプタノン等の有機層と分離し、濃縮して残留するメタノール／水を除去すると、(A') 成分と有機溶剤の混合物が得られる。

上記反応溶剤としては、メチルイソブチルケトン、 γ -ブチロラクトン等を挙げることができるが、ヒドロキシスチレン系樹脂と架橋剤との反応は、酸による影響が非常に大きいため、反応系中の酸濃度を厳密にコントロールする必要がある、酸含有量の少なく安定した γ -ブチロラクトンを選択することが望ましい。

【0029】

本発明のレジスト組成物においては、(A) 成分または (A') 成分の一方あるいは両方が含まれていればよい。また、(A) 成分、(A') 成分は、それぞれ種類の異なるものを1種または2種以上混合して用いることができる。

【0030】

(B) 成分

(B) 成分としては、特に限定はなく、従来から化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物の組成材料として知られている光酸発生剤を挙げることができる。

例えばスルホニルジアゾメタン系酸発生剤、オニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤などを用いることができる。

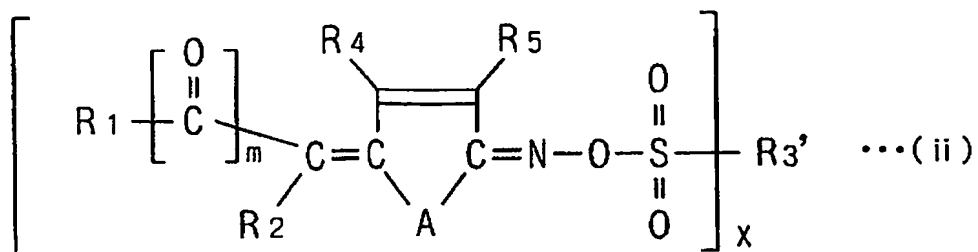
【0031】

中でも、i 線に吸収のあるものが既存の i 線露光装置をそのまま利用できる点から好ましい。この場合 i 線用に好適なレジスト組成物が得られる。

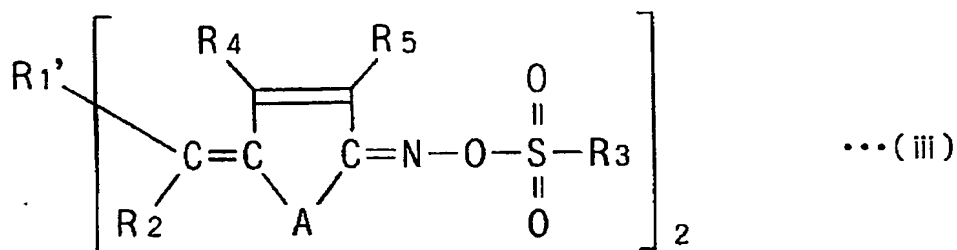
当該 i 線露光に適した (B) 成分としては、例えば以下のような化合物を挙げることができる。

下記一般式 (i i)、(i i i) で表されるもの。

【化 1 4】

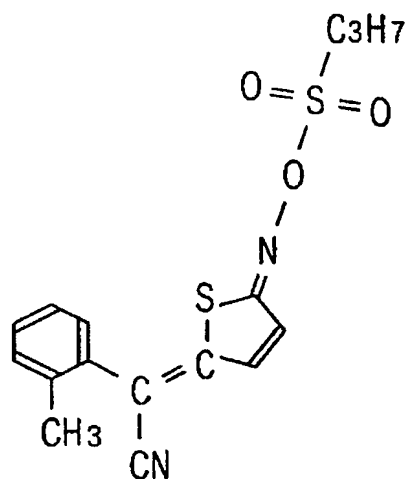


【化 1 5】



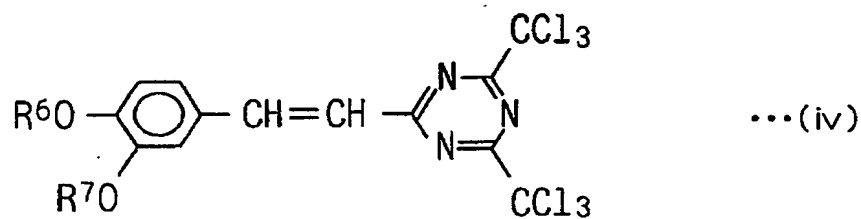
(式中、 m' は 0 又は 1 ; X は 1 又は 2 ; R_1 は、1 又はそれ以上の $C_1 - C_{12}$ アルキル基が置換していてもよいフェニル基、ヘテロアリール基等、又は、 m' が 0 の場合はさらに $C_2 - C_6$ アルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、CN 等 ; $R_{1'}$ は $C_2 - C_{12}$ アルキレン基等 ; R_2 は R_1 と同義等 ; R_3 は $C_1 - C_{18}$ アルキル基等 ; $R_{3'}$ は、 $X=1$ のとき R_3 と同義等、 $X=2$ のとき $C_2 - C_{12}$ アルキレン基、フェニレン基等 ; R_4 、 R_5 は独立に水素原子、ハロゲン、 $C_1 - C_6$ アルキル基等 ; A は S、O、 NR_6 等 ; R_6 は水素原子、フェニル基等を示す。) で表される化合物 (USP 6004724)。具体的には、例えば下記式で表されるチオレン含有オキシムスルホネートなどが挙げられる。

【化16】



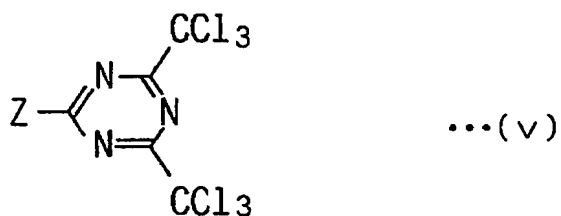
また、下記式 (iv)

【化17】



(式中、R⁶、R⁷は、それぞれ炭素数1～3のアルキル基を示す。)で表されるビス(トリクロロメチル)トリアジン化合物、又は、該化合物 (iv) と下記式 (v)

【化18】



(式中、Zは、4-アルコキシフェニル基等を示す。)で表されるビス(トリクロロメチル)トリアジン化合物とを組み合わせたもの(特開平6-289614号公報、特開平7-134412号公報)。

【0032】

トリアジン化合物 (i v) としては、具体的には、例えば 2- [2- (3, 4-ジメトキシフェニル) エテニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2- [2- (3-メトキシ-4-エトキシフェニル) エテニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2- [2- (3-メトキシ-4-プロポキシフェニル) エテニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2- [2- (3-エトキシ-4-メトキシフェニル) エテニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2- [2- (3, 4-ジエトキシフェニル) エテニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2- [2- (3-エトキシ-4-プロポキシフェニル) エテニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2- [2- (3-プロポキシ-4-メトキシフェニル) エテニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2- [2- (3-プロポキシ-4-エトキシフェニル) エテニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2- [2- (3, 4-ジプロポキシフェニル) エテニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジンなどを挙げることができる。これらのトリアジン化合物は単独で用いてもよいし、また 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0033】

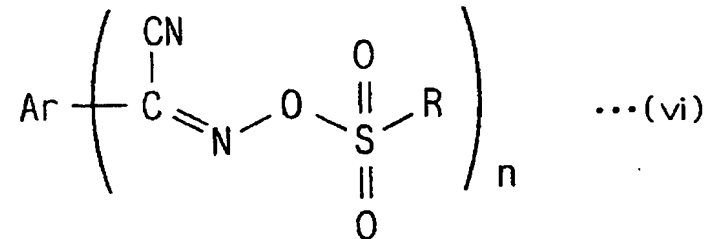
一方、上記トリアジン化合物 (i v) と所望に応じて組み合わせ用いられる上記トリアジン化合物 (v) としては、例えば 2- (4-メトキシフェニル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2- (4-エトキシフェニル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2- (4-プロポキシフェニル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2- (4-ブトキシフェニル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2- (4-メトキシナフチル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2- (4-エトキシナフチル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2- (4-プロポキシナフチル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3,

5-トリアジン、2-(4-ブトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシ-6-カルボキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシ-6-ヒドロキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(2-フリル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(5-メチル-2-フリル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(5-エチル-2-フリル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(5-プロピル-2-フリル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3, 5-ジメトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3-メトキシ-5-エトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3-メトキシ-5-プロポキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-5-メトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3, 5-ジエトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-5-プロポキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3-プロポキシ-5-メトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3-プロポキシ-5-エトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-2-(3, 5-ジプロポキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4-メチレンジオキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3, 4-メチレンジオキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジンなどが挙げられる。これらのトリアジン化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、下記式 (v i)

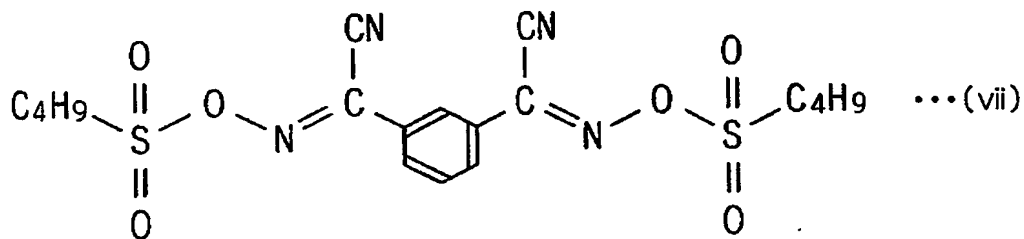
【0034】

【化19】



(式中、Arは置換又は未置換のフェニル基、ナフチル基；RはC₁～C₉のアルキル基；nは2又は3の整数を示す。)で表される化合物を挙げることができる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。以上例示した化合物の中でも、特に、【化16】で表される化合物および下記式(vii)で表される化合物は、i線に対する酸発生効率に優れるため、好ましく用いられる。

【化20】



(B) 成分は1種または2種以上混合して用いることができる。

【0035】

(B) 成分の配合量は、樹脂固形分100質量部に対して、0.5～5質量部、好ましくは1～4質量部とされる。0.5質量部未満ではパターン形成が十分に行われない場合があり、5質量部をこえると未露光部分の膜減りが増大する傾向にあり、またレジスト組成物のボトル内保管中の異物経時が劣化する傾向にあるため好ましくない。

【0036】

(C) 成分

本発明のレジスト組成物においては、引置き安定性を高めるために、(C)成分として、塩基性化合物（好ましくはアミン類）を配合することが好ましい。

当該化合物としては、レジスト組成物に対する相容性を有するものであれば良く、特に制限されるものではないが、例えば特開平9-6001号公報に記載の化合物を挙げることができる。

中でも、3級アミンが好ましく、特に、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-デシルアミンは、ボトル内感度経時の点で好適である。また、ピリジン系、特に2,6-ルチジンは、露光後の引き置き安定性(PED)に優れて好ましい。

(C)成分は1種または2種以上の混合して用いることができる。

(C)成分は、樹脂固形分100質量部に対して0.01~5.0質量部、特に0.1~1.0質量部の範囲で配合することが、効果の点から好ましい。

【0037】

有機溶剤

有機溶剤としては、化学増幅型ポジ型レジスト組成物に用いられるものであれば、特に限定せずに用いることができる。

例えば、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート（例えばプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)等）、乳酸エステル（例えば乳酸エチル等）等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；等の非エステル系溶剤が挙げられる。なおエステル系溶剤は、有機カルボン酸とアルコールとの反応生成物であることから、遊離酸である有機カルボン酸を含有する。そのため、前記の(C)成分を配合しないレジスト組成物、または後述の保存安定剤を配合しないレジスト組成物においては、そのような遊離酸を含有しない非エステル系溶剤を選択することが好ましく、特にケトン類（ケトン系の溶剤）は好ましい。その中でも2-ヘプタノンは、塗膜性、(B)成分の溶解性の点からも好適である。

なお、エステル系溶剤も非エステル系溶剤も、ともに経時的に分解して酸を副生成する場合があるが、前記 (C) 成分の存在下、あるいは後述の保存安定剤の存在下においては、当該分解反応は抑制される。特にエステル系溶剤においては、その効果が顕著であり、当該 (C) 成分、保存安定剤の存在下においては、むしろエステル系溶剤が好ましく、特に P G M E A は好適である。

なお、上記分解により副生成する酸成分としては、例えば 2-ヘプタノンの場合、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等を生じることが確認されている。

【0038】

有機溶剤は 1 種または 2 種以上混合して用いることができる。

有機溶剤は、レジスト組成物の固形分の濃度が 20～50 質量%、好ましくは 25～45 質量%となる配合量で用いると、塗布性の点から好ましい。

【0039】

本発明のレジスト組成物には、この他、必要に応じて以下の様な保存安定剤を配合することが好ましい。

すなわち、エステル系の溶剤に限らず、非エステル系の溶剤においても分解して酸成分を副生する場合がある。

このような場合、保存安定剤を配合することが好ましい。

当該保存安定剤としては、溶剤の分解反応を抑制する作用を有するものであれば特に限定されず、例えば、特開昭 58-194834 号公報に記載されているような酸化防止剤を挙げることができる。酸化防止剤としてはフェノール系化合物とアミン系化合物が知られているが、特にフェノール系化合物が好ましく、中でも 2, 6-ジ (tert-ブチル) -p-クレゾール及びその誘導体が、エステル系溶剤、ケトン系溶剤の劣化に対して有効であり、商業的に入手可能、かつ安価であって、さらに保存安定効果に優れる点で好ましい。特にプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、2-ヘプタノンに対する劣化防止効果に極めて優れる。

【0040】

配合量は、樹脂固形分 100 質量部に対して 0.01～3 質量部、特には 0.1～1.0 質量部の範囲であることが好ましい。

この範囲より少ないと保存安定効果が十分に得られないし、この範囲を超えるとレジストパターンのトップ部分の膜減り形状、感度の低下、露光マージンの変化の点で好ましくない。

【0041】

また、後述する厚膜フォトリソグラフィプロセスに用いられる（以下、厚膜用、厚膜プロセス用と略記する場合がある）レジスト組成物は、一般にレジスト濃度（固形分濃度）が高いため、（B）成分のレジスト中における溶解性が不安定で異物析出の原因となる。このような場合、組成物中に溶解安定剤を配合することが好ましい。

なお、厚膜用のレジスト組成物は、厚膜の塗布性の点から、例えば固形分濃度が25～50質量%、好ましくは30～40質量%とされる。

当該溶剤安定剤としては、特に γ -ブチロラクトンが好ましい。

配合量は、レジスト組成物の固形分100質量部に対して1～10質量部、特に3～7質量部の範囲であることが好ましい。

この範囲より少ないと（B）成分の析出または異物経時の劣化が起こり、この範囲を超えると未露光部の残膜性低下の点で好ましくない。

【0042】

また、本発明のレジスト組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて相容性のある添加物、例えばレジスト膜の性能などを改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、界面活性剤、現像した像をより一層可視的にするための着色料、より増感効果を向上させるための増感剤やハレーション防止用染料、密着性向上剤などの慣用の添加物を含有させることができる。

【0043】

また、レジスト組成物中の酸成分の濃度は、ボトル経時安定性の点から、10ppm以下、好ましくは8ppm以下、さらには5ppm以下であることが好ましい。零に近い程好ましいので、下限値を限定する技術的意義はない。

当該酸成分の濃度は、上述の様に（A）成分や（A'）成分中の酸成分濃度をできるだけ減少させる処理を行ったり、酸成分を発生しにくい有機溶剤を用いる、3級アミンを配合する、保存安定剤を配合するなどにより、調整することがで

きる。

【0044】

このように調整したレジスト組成物は、例えば膜厚 2 ～ 7 μm 程度のいわゆる厚膜プロセスに好適である。

このような厚膜のレジストパターンは、高エネルギーインプランテーション用レジスト、またはメタル配線用レジストとして利用される。

当該厚膜用のレジスト組成物には特に耐熱性が求められる。本発明のレジスト組成物は、耐熱性が良好であるとともに、高感度化であるため、要求レベルに十分に対応することができるものである。

【0045】

以下、厚膜フォトリソグラフィプロセス（以下、厚膜プロセスという）を中心に本発明のレジスト組成物の好適な使用方法について説明する。

まず、各種成分を有機溶剤に溶かして調製したレジスト組成物を、シリコンウエーハ等の基板上にスピナー等を用いて塗布し、プリベークして 2 ～ 7 μm 程度の厚膜のレジスト膜（感光層）を形成し、次いで光源、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯を用い、好ましくは i 線（365 nm）の光を照射して、所望のマスクパターンを介して選択的露光する。次に 90 ～ 150℃ 程度の加熱条件で PEB（露光後加熱）処理を行い、これを現像液、例えば 1 ～ 10 質量 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液のようなアルカリ性水溶液に浸漬すると、露光部が溶解除去されてマスクパターンに忠実な画像を得ることができる。次いで 90 ～ 140℃ 程度の加熱条件でポストベークを行い、厚膜プロセス用のレジストパターンを形成する。

当該レジストパターンは 2 ～ 7 μm 程度の厚膜条件下でも、垂直形状に優れている。よって、インプランテーションやメタル配線用のレジスト膜として好適である。

【0046】

本発明のレジスト組成物は、以下の様な効果を有するものである。

すなわち、ボトル経時安定性に優れる。

また、低価格であるという利点も有する。

つまり、従来のアルカリ可溶性樹脂とPACを主成分とするレジスト組成物にしても、酸解離性基含有樹脂と酸発生剤を主成分とする化学増幅型ホトレジスト組成物にしても、非常に高価な原料を多量に使用するため、原料コストが高く、近年の製品価格の低額化に対応できないといった問題がある。高価な原料とは、前者においては、PAC、感度向上剤（増感剤）である。後者においては、リビングアニオン重合により合成された単分散ポリヒドロキシスチレンや、特殊な酸解離性基を付けた樹脂成分である。

本発明のレジスト組成物においては、必ずしもこの様な材料を使用しなくてもよいため、低価格化が可能である。

【0047】

また、本発明のレジスト組成物は、断面形状の垂直性が高く、良好な形状のレジストパターンが得られる。

そして、本発明のレジスト組成物は高い耐熱性、高感度特性を有し、断面形状の垂直性が高いため、イオンプランテーション、メタル配線用の厚膜のレジストパターンを形成するためのものとして好適である。

なお、メタル配線形成時、インプランテーション時における耐熱性を高めるために、レジストパターン形成後にポストバークと呼ばれる高温加熱処理を施すのが一般的である。従来のレジスト組成物を用いて形成したレジストパターンは、ポストバーク時にテーパ形状が更に拡大するといった問題を有している。

特にインプランテーションにおいては、レジストパターンの垂直形状が厳しく求められるため、垂直形状に優れたレジストパターンを形成できる材料の実現が望まれている。

本発明においては、ポストバークを経ても、レジストパターンの垂直形状が維持されるという効果が得られる。

【0048】

また、パターン寸法に対する依存性が低く、例えば幅 $1\mu\text{m}$ 程度の微細なレジストパターンを形成する場合にも垂直形状に優れたレジストパターンが得られ、かつ幅が大きい、例えば $100\mu\text{m}$ を超えるような、非常に大きなレジストパターンを形成する場合にも、断面形状がテーパ状にならず、良好な形状のものが

得られる。

この様に微細なパターンと、ラフなパターンも、いずれも良好な形状のパターンとして得られるため、1枚の基板上に、一度にこの様なサイズの異なるパターンを形成する用途、例えばいわゆるシステムLCD用としても好適である。

【0049】

【実施例】

本実施例において、ホトレジスト組成物の諸物性は次のようにして求めた。

なお、レジストパターン形成の基本の操作は以下の通りである。

試料をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、これをホットプレート上で130℃、90秒間乾燥して膜厚3 μ mのレジスト膜を得た。この膜にマスクを介し、縮小投影露光装置NSR-2005i10D（ニコン社製、NA=0.57（可変））を用いて選択的露光をしたのち、110℃、90秒間のPEB（露光後加熱）処理を行い、2.38質量%TMAH水溶液で23℃にて60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥した。

【0050】

（1）Eop感度：

0.1秒から0.01秒間隔で選択的露光をし、1.5 μ mのラインアンドスペース幅（L&S）が1：1で形成できたときの露光時間をEop感度としてミリ秒（ms）単位で表した。

なお、400ms以下であれば、インプランテーション、メタル配線形成に用いられる厚膜用として好適である。

【0051】

（2）解像性：

上記Eop感度（Eop露光量）における限界解像度で表した。

【0052】

（3-1）断面形状（パターン依存性評価：微細パターン）：

1.5 μ mのL&Sが1：1のレジストパターンの断面形状をSEM（走査型電子顕微鏡）写真により観察し、矩形であったものを◎、ほぼ矩形であるがtop形状や基板界面での食い込み形状、あるいは裾引き形状が見られたものを

○、分離パターンが得られなかったものを×として表わした。

【0053】

(3-2) 断面形状 (パターン依存性評価: ラフパターン) :

5. $0\ \mu\text{m}$ の L & S が 1 : 1 のレジストパターンの断面形状を SEM (走査型電子顕微鏡) 写真により観察し、矩形であったものを◎、ほぼ矩形であるが top 形状や基板界面での食い込み形状、あるいは裾引き形状が見られたものを○、分離パターンが得られなかったものを×として表わした。

【0054】

(4) ボトル経時評価:

レジスト組成物の調整後、ボトルにサンプリングを行い、室温 (25°C) で保管後、露光量寸法カーブの測定を行った。その結果、3ヶ月経過後も寸法変化が見られなかったものを○、2週間後に寸法化が生じたものを×として表した。

なお、露光量寸法カーブの測定は、保管中、レジスト組成物を定期的にサンプリングし、保管前のレジスト感度 (上記 E o p 感度) における選択的露光を行い、得られた $1.5\ \mu\text{m}$ L & S の寸法幅 (ライン幅) を側長 SEM にて測定し、その値をプロットして行った。

【0055】

(5) 耐熱性評価:

現像後、ポストバークを 110°C 、 120°C 、 130°C 、 140°C 、 150°C 、 160°C と各条件で 300 秒行い、 $5.0\ \mu\text{m}$ のパターンを断面 SEM (走査電子顕微鏡) にて観察を行った。その結果、パターン形状が実質的な変化しなかった最高温度を表に示した。

なお 150°C 以上でも垂直形状が良好であれば、インプランテーション、メタル配線用に用いられる厚膜用として好適である。

すなわち、本実施例では、インプランテーション、メタル配線等の厚膜プロセスを実際には行っていないが、感度、耐熱性の評価によって、これらの用途に適したものであるか判断することができる。

【0056】

[合成例 1] (ノボラック樹脂 1 の合成)

m-クレゾール/p-クレゾール=40/60 (モル比) の混合フェノール類と、ホルムアルデヒド/サリチルアルデヒド=1/0.3 (モル比) の混合アルデヒド類とを用いて常法により縮重合反応を行ってノボラック樹脂を得た。得られたノボラック樹脂のMwは5449、分散度 (Mw/Mn) は10.4であった (Mn: 質量平均分子量)。

ついで、以下の処理によって、10 ppmであったノボラック樹脂中の酸成分濃度を10 ppm以下にまで減少させた。なお処理後の酸成分濃度は検出限界である0.1 ppmよりも低かった。

ノボラック樹脂100 gを、固形分30質量%の溶液になるようにMIBK (メチルイソブチルケトン) に溶解し、その溶液に同量の純水を添加し、15分間攪拌を行った。攪拌終了後、静置し、分離した純水層を除去し、再度純水を用いて同様の操作を6回繰返した。その後溶液中の水分濃度が0.1質量%以下になるまで減圧濃縮し、酸成分の除去されたノボラック樹脂溶液を得た。

【0057】

[合成例2] (ノボラック樹脂2の合成)

m-クレゾールと、ホルムアルデヒドとを用いて常法により縮重合反応を行ってノボラック樹脂を得た。得られたノボラック樹脂のMwは8137、分散度 (Mw/Mn) は11.5であった。

ついで、合成例1と同様の処理によって、10 ppmであったノボラック樹脂中の酸成分濃度を10 ppm以下にまで減少させた。なお処理後の酸成分濃度は検出限界である0.1 ppmよりも低かった。

【0058】

[合成例3] (ノボラック樹脂3の合成)

m-クレゾールと、ホルムアルデヒド/サリチルアルデヒド=1/0.3 (モル比) の混合アルデヒド類とを用いて常法により縮重合反応を行ってノボラック樹脂を得た。得られたノボラック樹脂のMwは5718、分散度 (Mw/Mn) は8.0であった。

ついで、合成例1と同様の処理によって、10 ppmであったノボラック樹脂中の酸成分濃度を10 ppm以下にまで減少させた。なお処理後の酸成分濃度は

検出限界である 0.1 ppm よりも低かった。

【0059】

[合成例 4] (プレ樹脂 1 の合成)

メチルイソブチルケトン (MIBK) 溶剤に濃度 30 質量% になるようにノボラック樹脂 1 を攪拌溶解し、内温 100~110℃ にした後、架橋剤 (シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル) を樹脂固形分 100 質量部に対して 8 質量部分滴下した。

滴下時の架橋剤濃度は 30 質量% (MIBK 溶液中) とした。24 時間反応後、12 時間以上室温にて後攪拌を行い、その後、MIBK から 2-ヘプタノンに溶剤置換を行った。

得られた (A) 成分 (プレ樹脂 1) の質量平均分子量は 25000 であった。また、(A) 成分中の酸成分の濃度は 2.5 ppm であった。

【0060】

[合成例 5] (プレ樹脂 2 の合成)

ノボラック樹脂 2 を用いた以外は、合成例 4 と同様にして、プレ樹脂 2 を得た。質量平均分子量は 38000、酸成分の濃度は 2.2 ppm であった。

【0061】

[合成例 6] (プレ樹脂 3 の合成)

ノボラック樹脂 3 を用いた以外は、合成例 4 と同様にして、プレ樹脂 3 を得た。質量平均分子量は 23000、酸成分の濃度は 1.8 ppm であった。

【0062】

[合成例 7] (プレ樹脂 4 の合成)

スチレン系樹脂 1 [ヒドロキシスチレン-スチレンコポリマー (スチレン構成単位の含有率: 10 モル%、質量平均分子量 2500)] をイオン交換で精製し、 γ -ブチロラクトンで溶剤置換し、30 質量% 濃度に調整した後、酢酸を樹脂固形分に対し 0.1% 添加し、内温 100~110℃ 下で攪拌をしながら、架橋剤 (シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル) を樹脂固形分 100 質量部に対して 9.5 質量部分滴下した。

滴下時の架橋剤濃度は 30 質量% (γ -ブチロラクトン溶液中) とした。21

時間反応後、ピリジン 4 g を滴下し、更に室温で 1 時間攪拌した後、2-ヘプタノンに溶解した。これをメタノール/純水で 5 回洗浄した後、2-ヘプタノン層を分離しそして濃縮して残留するメタノール/水を除去した。

得られた (A') 成分の質量平均分子量は 85563 であった。また、酸成分の濃度は 0.51 ppm であった。

【0063】

[合成例 8] (プレ樹脂 5 の合成)

スチレン系樹脂 2 [ヒドロキシスチレン-スチレンコポリマー (スチレン構成単位の含有率: 5 モル%、質量平均分子量 4000)] を用いた以外は合成例 7 と同様にして (A') 成分 (質量平均分子量 96500、酸成分濃度 0.8 ppm) を製造した。

【0064】

[合成例 9] (プレ樹脂 6 の合成)

スチレン系樹脂 3 [ヒドロキシスチレン-スチレンコポリマー (スチレン構成単位の含有率: 20 モル%、質量平均分子量 2000)] を用いた以外は合成例 7 と同様にして (A') 成分 (質量平均分子量 65000、酸成分濃度 1.5 ppm) を製造した。

【0065】

[合成例 10] (プレ樹脂 7 の合成)

スチレン系樹脂 4 [ポリヒドロキシスチレン (質量平均分子量 4000)] を用いた以外は合成例 7 と同様にして (A') 成分 (質量平均分子量 87000、酸成分濃度 2.5 ppm) を製造した。

【0066】

[実施例 1]

(A) 成分 [プレ樹脂 1]: 100 質量部 (固形分換算)

(B) 成分 [上記一般式 (vii) で表される化合物]: 2 質量部

(C) 成分 [t-n-デシルアミン]: 0.2 質量部

その他成分 [2, 6-ジ (tert-ブチル) -p-クレゾール]: 0.5 質量部

上記各種成分を 2-ヘプタノンに溶解し、35 質量%になるように調整した後

、これを孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いてろ過し、レジスト組成物を調製し、その (1) ~ (5) の物性と、レジスト組成物の酸成分濃度 (測定した酸成分: シュウ酸、プロピオン酸、蟻酸、酢酸等。以下同様。) を表 1 に示した。

【0067】

[実施例 2 ~ 7]

実施例 1 において、(A) 成分を、それぞれ上記合成例で合成したプレ樹脂 2 ~ 7 (それぞれ実施例 2 ~ 7 に対応) に代えた以外は、実施例 1 と同様にしてレジスト組成物を調整した。

このものについての上記 (1) ~ (5) の物性と、レジスト組成物の酸成分濃度を表 1 に示した。

【0068】

[比較例 1]

実施例 1 において、実施例 1 で用いたレジスト組成物に対して、酢酸を配合し、レジスト組成物の酸成分濃度を $24.9\ \text{ppm}$ にした以外は、実施例 1 と同様にしてレジスト組成物を調整した。

このものについての上記 (1) ~ (5) の物性と、レジスト組成物の酸成分濃度を表 1 に示した。

【0069】

[比較例 2]

(A) 成分 [ノボラック樹脂 1] : 100 質量部 (固形分換算)

(B) 成分 上記一般式 (v i i) で表される化合物 : 2 質量部

(C) 成分 [t - n - デシルアミン] : 0.2 質量部

その他成分 [シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル] : 8 質量部

上記各種成分を 2-ヘプタノンに溶解し、35 質量% になるように調整した後、これを孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いてろ過し、レジスト組成物を調製した。

このものについての上記 (1) ~ (5) の物性と、レジスト組成物の酸成分濃度を表 1 に示した。

【0070】

[比較例 3～8]

実施例 2～7において、実施例 2～7で用いたレジスト組成物に酢酸を配合し、レジスト組成物の酸成分濃度をそれぞれ表 1 に示した濃度に調整した以外は、実施例 2～7と同様にしてレジスト組成物を調整した。

このものについての上記 (1)～(5) の物性と、レジスト組成物の酸成分濃度を表 1 に示した。

【0071】

[比較例 9]

実施例 1 の組成物に代え、ノボラック-ナフトキノンの i 線用ポジ型ホトレジスト組成物である『THMR-iP5800』（製品名：東京応化工業（株）製）を用いた以外は実施例 1 と同様にして上記 (1)～(5) の物性を表 1 に示した。

【0072】

【表 1】

	(1) 感度 (ms)	(2) 解像性 (μm)	(3-1) 断面形状	(3-2) 断面形状	(4) ボトル 経時	(5) 耐熱性 ($^{\circ}\text{C}$)	酸成分 濃度 (ppm)
実施例1	320	0.7	◎	◎	○	160	0.4
実施例2	380	0.7	○	○	○	120	0.3
実施例3	260	0.7	○	◎	○	140	0.3
実施例4	140	0.8	◎	◎	○	150	0.3
実施例5	200	0.8	○	○	○	150	0.1
実施例6	180	0.8	○	○	○	140	0.4
実施例7	180	0.8	○	○	○	140	0.8
比較例1	320	0.7	◎	◎	×	160	24.9
比較例2	420	0.6	○	○	×	160	4.2
比較例3	380	0.7	○	○	×	120	35.2
比較例4	260	0.7	○	◎	×	140	49.5
比較例5	140	0.6	◎	◎	×	150	19.8
比較例6	200	0.8	○	○	×	150	33.7
比較例7	180	0.8	○	○	×	140	13.9
	180	0.8	○	○	×	140	21.2
比較例8	450	0.7	×	○	○	120	測定せず

【0073】

表1の結果より、本発明に係るレジスト組成物は、感度、解像性、ボトル経時安定性が良好で、ラフパターン、微細パターンでも断面形状が良好で、かつ耐熱性も良好であった。

【0074】

【発明の効果】

本発明においては、ボトル経時安定性に優れる化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ボトル経時安定性が良好な化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 ノボラック樹脂またはヒドロキシスチレン系樹脂に架橋剤を反応させて酸の存在下でアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する性質を有するアルカリ難溶性あるいは不溶性の樹脂として、これを（B）放射線の照射により酸を発生する化合物とともに有機溶剤に溶解して、酸成分の含有量が 10 ppm 以下の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2003-141805
受付番号 50300834658
書類名 特許願
担当官 小松 清 1905
作成日 平成15年 6月 3日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000220239
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

申請人
【識別番号】 100106909
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3-23-3 ORビル
【氏名又は名称】 棚井 澄雄

【代理人】

【識別番号】 100064908
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100106057
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 柳井 則子

次頁無

願 2 0 0 3 - 1 4 1 8 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 0 2 3 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名

東京応化工業株式会社